

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-185747

(43)Date of publication of application : 20.07.1990

(51)Int.Cl.

G11B 11/10
G11B 7/24

(21)Application number : 01-003764

(71)Applicant : DAINIPPON INK & CHEM INC

(22)Date of filing : 12.01.1989

(72)Inventor : MIYAHARA TETSUSHIYUU

TOBISAWA TAKESHI

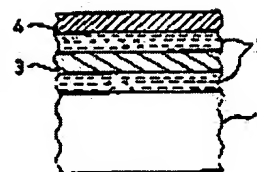
ICHIOKA TAKAO

(54) MAGNETO-OPTICAL RECORDING MEDIUM

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve oxidation resistance, corrosion resistance and adhesion strength to an adjacent inorg. matter or UV curing resin by completely covering a recording layer with a copolymer film of tetrafluoroethylene and ethylene.

CONSTITUTION: An inorg. dielectric film 2 is coated with an org. protective film 4 consisting of a copolymer of tetrafluoroethylene and ethylene (tetrafluoroethylene copolymer). As the tetrafluoroethylene copolymer has polymerization chains in which hydrogen atoms are surrounded by fluorine atoms, the copolymer has equivalent properties such as chemical resistance, weather resistance and water repellent property to those of 'Teflon(R)', and moreover, the copolymer has lower gas transmittance for O₂ and N₂ by one figure than 'Teflon(R)'. The copolymer shows good adhesion to other material as it contains CH bonds in its polymerization chains.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of

rejection]

[Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 公開特許公報(A) 平2-185747

⑬ Int.Cl.³G 11 B 11/10
7/24

識別記号

A
B

庁内整理番号

7426-5D
8120-5D

⑭ 公開 平成2年(1990)7月20日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 光磁気記録媒体

⑯ 特 願 平1-3764

⑰ 出 願 平1(1989)1月12日

⑱ 発 明 者 宮 原 鉄 洲 千葉県佐倉市六崎1550-2-2-104
 ⑱ 発 明 者 飛 沢 猛 千葉県佐倉市六崎1550-2-1-102
 ⑱ 発 明 者 市 岡 孝 男 千葉県佐倉市六崎1550-2-1-204
 ⑲ 出 願 人 大日本インキ化学工業 東京都板橋区坂下3丁目35番58号
 株式会社
 ⑳ 代 理 人 弁理士 高橋 勝利

明 細 書

1. 発明の名称

光磁気記録媒体

2. 特許請求の範囲

光学的に透明な基板上に記録層を形成した光磁気記録媒体において、該記録層を四フッ化エチレンとエチレンの共重合体の膜で完全に被覆することを特徴とする光磁気記録媒体。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、レーザービーム等の光ビームの照射により情報の記録、再生および消去を行なう光磁気ディスクに関するものである。

〔従来の技術〕

光磁気ディスクは記録層として希土類-遷移金属非晶質合金膜を用いるものが実用化されようとしているが、一般にこのような希土類元素を含有した膜は非常に酸化され易いために、通常 Si_3N_4 、 SiAl_2N 、 Al_2N 、 ZnS などの無機質誘電体膜で記録層を覆い、記録層が酸素ガス又は水分と接触しな

いようにした構造がとられている。

例えば、特開昭60-63747、特開昭60-80144、特開昭60-145525、特開昭62-40651、特開昭62-197939の各公報に示されている。

しかし、このような無機質誘電体膜は、一般にその表面が親水性であるため、空気中の水分が吸着しやすく、従って、誘電体膜に微細なピンホールが存在する場合には、そこから水分が侵入して、記録層に孔食が発生し、光磁気ディスクの耐久性を低下させる原因となる。そこで、これを改善するために、(1)無機物保護膜の上にピンホールを埋めるのが容易でかつ耐環境性に優れたテフロン、エポキシ樹脂またはポリイミドで被覆する方法(特開昭62-293536)、(2)光磁気記録媒体の外壁と接触する部位を撥水性樹脂のテフロン(四フッ化エチレン)または低透湿性樹脂のポリパラキシリレン、変性ウレタン樹脂で被覆する方法(特開昭63-20745)等が報告されている。

〔発明が解決しようとする問題点〕

このような有機樹脂の中で、テフロン(四フッ

化エチレン)は耐熱性、耐薬品性、耐候性および撥水性が最も優れているため、防蝕効果が最も効果的と考えられる。

しかしながら、このようなテフロン膜を使用した場合にもいくつかの問題点がある。第1はテフロン樹脂は防水効果は大きいものの、酸素 O_2 や窒素 N_2 のガス透過性は比較的大きく、また水蒸気の透過性もあるため、高温高湿度下にさらされた場合には酸化防止には必ずしも役立たない。即ち、テフロンにおいてはガス透過性は O_2 に対して 1050 、 N_2 に対して $390 \text{ cc} \cdot \text{ml} / 100 \text{ in}^2 \cdot 24 \text{ hr} \cdot \text{atm}$ と大きく酸化性ガスによる記録層中の希土類元素の選択酸化の問題は回避出来ない。

第2は接着性の問題である。光磁気ディスクは力-回転角の増幅効果と耐酸化保護を兼ねて、磁性膜上に無機誘電体膜 (SiO_2 , SiO , Si_3N_4 , AlN , ZnS etc.) を形成させるが、このような無機膜は硬くてもろいため、基板のわずかな変形(収縮、膨張)や取扱時の応力によってクラックが入ってしまう。そこで、これを押えるために一般に、媒体の最表

に塗布できないという問題点がある。

この問題は光磁気記録媒体のみならず、相変化型光ディスク体についても同様である。これを回避するためにテフロン等のフッ素樹脂膜上に無機材料からなる薄膜を形成しておきその上に、紫外線硬化樹脂層を形成する方法が報告されている(特開昭63-26848)。しかしながら、この方法では SiO_2 , Si_3N_4 , Ge , Si , Al , Sb 等の無機材料をスパッタあるいは蒸着等で形成する必要があるため光ディスクの製作工程が増加し、製造コスト面から実用的でない。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明は、光磁気ディスクの耐久性向上のために無機誘電体膜の上に更にコーティングする有機保護膜のうち最も優れているテフロン(四フッ化エチレン)膜の問題点すなわち、ガス透過性および、接着性の問題を解決することを課題とする。

〔課題を解決するための手段〕

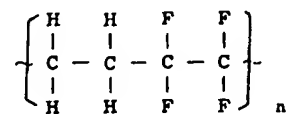
上記課題を解決するための本発明はテフロン(四フッ化エチレン)膜の代わりに下記構造のテ

面に紫外線硬化樹脂をスピンコートし硬化させることによって厚さ $10 \sim 40 \mu\text{m}$ の有機保護層を形成させることが行なわれている(例えば、特開昭57-27451公報)。

従って、この紫外線硬化樹脂の代わりに、前述のテフロン膜を厚くコーティングすれば保護効果はより効果的であるが、テフロンは化学的に溶剤に溶けないため、スピンコート法を用いることが出来ない。従って蒸着、イオンプレーティングあるいはスパッタ等のドライプロセスで成膜する必要があるが、この場合には膜厚を厚くすることが困難である。

そこで、特開昭62-293536の如くスパッタ法により無機誘電体膜をテフロン膜で被覆したとしても取扱上の問題から媒体最表面を更にスピンコート法を用い紫外線硬化樹脂でコーティングする必要がある。ところが、テフロンはC-F結合よりなるため、分極率も小さく、電気的に中性であり表面不活性であるため、他物質との接着性、ぬれ性が悪く、紫外線硬化樹脂等の保護膜を均一

トラフロロエチレンとエチレンの共重合体(四フッ化エチレンコポリマー)を用いる。例えば



のようなものがある。H, Fの代わりに CH_3 等の置換基がついていても構わない。上記構造の材料は、融点 $265 \sim 270^\circ\text{C}$ 、熔融粘度 $10^4 \sim 10^5 \text{ poise}$ ($300 \sim 320^\circ\text{C}$)であるため、スパッタ法の他に真空蒸着によっても膜形成が可能である。一方、単なるテトラフロロエチレン樹脂の場合は熔融粘度が $10^{11} \sim 10^{13} \text{ poise}$ ($340 \sim 380^\circ\text{C}$)と高いため蒸着法によって膜形成することは困難である。

次に化学的性質について述べると、上記四フッ化エチレンコポリマーはフッ素原子が水素原子を挟んだ形で重合鎖が出来ているため、耐薬品性、耐候性、撥水性についてテフロンと同等の性質を保持しながら、ガス透過係数は O_2 に対して 148 、 N_2 に対して $45 \text{ cc} \cdot \text{ml} / 100 \text{ in}^2 \cdot 24 \text{ hr} \cdot \text{atm}$ といずれもテフロンより1桁小さな値を示す。

更に、CH結合を内蔵しているため、他物質との接着性が良くなる。

上記の如く、本発明では光磁気ディスクの耐久性向上のために無機誘電体膜の上にテトラフロロエチレンとエチレンの共重合体（四フッ化エチレンコポリマー）の膜を形成し、耐酸化性、耐食性および隣接する無機物質または紫外線硬化樹脂との接着性の改善を行なった。

〔実施例〕

以下、本発明の光磁気記録媒体の実施例を図面を用いて説明する。

（実施例1）

第1図は本発明の光磁気記録媒体の断面を模式的に示したものである。1はポリカーボネイト（PC）基板（130mmφ、1.6μmピッチのグループ付）、2は Si_3N_4 誘電体膜で各々厚みは80nmである。この膜は Si_3N_4 をターゲットとして、高周波スパッタ法を用い、アルゴンガス圧5mTorr、投入電力1kWで約15分間スパッタを行なうことによつて形成した。3は $TbFeCo$ 光磁気記録膜で厚みは100

nmである。この膜は $Tb_{25}Fe_{70}Co_5$ の合金ターゲットを用い直流スパッタ法でアルゴンガス圧5mTorr、投入電力0.7kWで約5分間スパッタを行なうことによつて形成した。4はテトラフロロエチレンとエチレンの共重合体膜で厚みは200nmである。この膜は、旭硝子製四フッ化エチレンコポリマー（商品名：アフロンCOP）のターゲットを用い高周波スパッタ法でアルゴン5mTorr、投入電力0.3kWで約15分間スパッタを行なうことによつて形成した。

このようにして得られた光磁気ディスクを80℃、85%RHの恒温恒湿槽に入れ、2000時間の加速劣化試験を行ない、C/Nおよびディフェクトエラーレート（DER）を測定した結果を第1表に示した。

ここで、C/N比はディスクを1800rpmで回転させ、波長830nmの半導体レーザーを用いて出力5mW、duty 50%、記録周波数1MHzでディスク半径位置40mmの部分に記録を行なった後、これを再生出力1mWの半導体レーザーを用いて再生

このサンプルを実施例1と同様の加速劣化試験を行なってC/NおよびDERを測定した結果を表1に示した。その結果、C/Nについては変化は少ないものの、DERは実施例1に比較して1桁以上低下している。

また、第7図には1規定のNaCl水溶液中に5時間浸漬後の透過顕微鏡写真（拡大100倍）を示した。

第7図にみるように10~100μm直径のピンホールが部分的に生成しており、孔食が発生、成長しているのがわかる。

（比較例2）

実施例1において四フッ化エチレンコポリマーの膜を被着させない以外は実施例1と同様にして光磁気ディスクおよびそのテストピースを作製した。これらサンプルを実施例1と同様の加速劣化試験を行なった。その結果をC/NおよびDERについて表1に、顕微鏡写真（拡大100倍）について第8図に示した。DERは2桁程度低下するとともに、NaCl水溶液浸漬テストでの孔食の発生が著し

し、その信号をバンド幅30kHzにてスペクトラムアナライザーを用いて測定した。

また、DERは未記録部分について半導体レーザーパワー1mW、回転速度4m/s、 $r=45$ mm、測定トラック数4000トラック、スレッシュドレベルは反射光量の+25%として、欠陥数をカウントすることによつて行なった。

次に、同時に作製した5×5mmの試験用ポリカーボネイト基板上の光磁気記録媒体を1規定のNaCl水溶液中に5時間浸漬し透過型光学顕微鏡で孔食の発生有無を100倍に拡大して観察した結果（写真）を第6図に示す。第6図にみるように、テストピースの全視野でピンホールは生成していないことがわかる。

（比較例1）

実施例1においてアフロンCOPの代わりに、三井・デュポンフロロケミカル社製のテトラフロロエチレン樹脂（商品名：テフロン®820-J）を用いた以外は実施例1と同様にして光磁気ディスクおよびそのテストピースを作製した。

い。

(実施例2)

実施例1と同様にして作製した光磁気ディスクにおいて記録媒体の最表面にスピンコート法により、紫外線硬化樹脂(大日本インキ製SD-301)を約30 μ m塗布した後、紫外線照射を行ない硬化させ、光磁気ディスクを作製した。その構造を第2図に示した。このサンプルを実施例1と同様の加速劣化試験を行なった結果を表1に示した。

これより、C/NおよびDERとも、実施例1と同様に劣化はほとんど認められなかった。

(比較例3)

実施例2において、四フッ化エチレンコポリマーの膜を被覆させない以外は実施例2と同様にして、光磁気ディスク・サンプルを作製した。その構造を第3図に示した。このサンプルを実施例1と同様の加速劣化試験を行なったところ表1に示すようにC/Nについてはほとんど低下はなかったもののDERについて若干の劣化が認められた。

(実施例3)

実施例1において、ポリカーボネイトの下地基板上にあらかじめ、フッ化エチレンコポリマー膜を約1000 \AA の厚さに被覆させその上に、実施例1と同様にして光磁気ディスク・サンプルを作製した。その構造の模式図を第4図に示す。このサンプルを実施例1と同様の加速劣化試験を行なったところC/NおよびDERとも劣化は認められなかった。

(実施例4)

実施例1においてポリカーボネイト基板の記録層側と反対側にフッ化エチレンコポリマーの膜を被覆させた以外は実施例1と同様に光磁気ディスクを作製した(第5図)。得られたサンプルを実施例1と同様に加速劣化試験を行なったところ、実施例1と同様の安定性を得た。

第 1 表

	C/N 変化		DER 変化	
	初期値	2000時間後	初期値	2000時間後
実施例1	60dB	60dB	2×10^{-5}	2.3×10^{-5}
比較例1	60dB	59dB	3×10^{-5}	5×10^{-4}
比較例2	60dB	53dB	4×10^{-5}	2×10^{-5}
実施例2	61dB	61dB	1×10^{-5}	1.3×10^{-5}
比較例3	60dB	59dB	3.7×10^{-5}	6×10^{-4}
実施例3	61dB	61dB	3×10^{-5}	3.2×10^{-5}
実施例4	60dB	60dB	2×10^{-5}	2.2×10^{-5}

(発明の効果)

以上述べたように本発明によれば、透光性基板上に光磁気記録層に光を照射し、記録再生・消去を行なう光磁気記録媒体において、外界および/または基板と接触する部位を四フッ化エチレンコポリマーの膜で被覆することにより、保存安定性が向上し、信頼性の高い、光磁気記録媒体を提供することが可能となった。

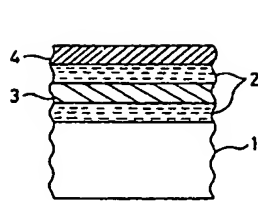
4.図面の簡単な説明

第1～5図は実施例および比較例の各光磁気記録媒体の基本的構造を示す模式的断面図、第6図

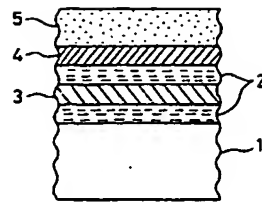
乃至第8図は孔食の発生の有無を示す顕微鏡写真である。

1…基板、2…無機誘電体膜、3…光磁気記録層、4…フッ化エチレンコポリマー保護層、5…紫外線硬化樹脂層。

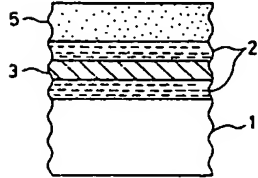
代理人 弁理士 高橋勝利



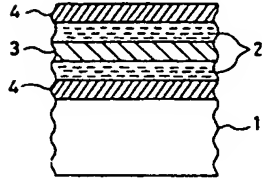
第 1 図



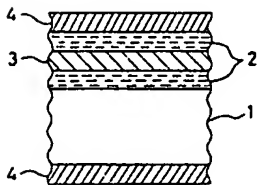
第 2 図



第 3 図



第 4 図



第 5 図

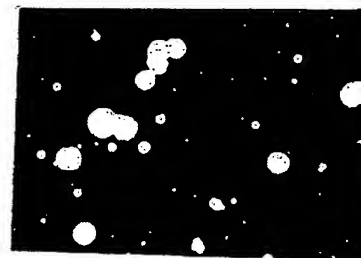
1…基板
2…無機誘電体層
3…光磁気記録層
4…フッ化エチレンコポリマー保護層
5…紫外線硬化樹脂層



第 7 図



第 8 図



手 続 補 正 書 (方式)

平成 1 年 5 月 25 日

特許庁長官 吉 田 文 毅 殿

1. 事件の表示

特願平 1 - 3 7 6 4 号

2. 発明の名称

光磁気記録媒体

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

〒174 東京都板橋区坂下三丁目 3 番 5 8 号

(288) 大日本インキ化学工業株式会社

代表者 川 村 茂 邦

4. 代 理 人

〒103 東京都中央区日本橋三丁目 7 番 20 号

大日本インキ化学工業株式会社内

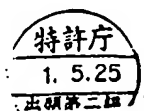
電話 東京 (03) 272-4511 (大代表)

(8876) 弁理士 高 橋 勝 利



5. 補正命令の日付 (発送の日)

平成 1 年 4 月 25 日



6. 補正の対象

明細書の図面の簡単な説明の欄

7. 補正の内容

1) 明細書第 13 頁下から 1 行目から第 14 頁の上から 2 行目にかけての記載、

「第 6 図……である。」を、

「第 6 図乃至第 8 図は光磁気記録媒体の金属組織を示す顕微鏡写真であり、第 6 図は孔食の全くない本発明の実施例の写真、第 7 図及び第 8 図は孔食の発生した比較例の写真である。」

以 上